

University of Groningen

Zuurgroepenanalyse en kationenbinding bij huminezuren

van Dijk, Hendrik

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1965

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van Dijk, H. (1965). *Zuurgroepenanalyse en kationenbinding bij huminezuren*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

1. INLEIDING EN DOEL VAN HET ONDERZOEK

Huminezuren vormen een hoofdbestanddeel van de organische stof in de grond. Het is bekend dat deze stoffen amorphe, hogermoleculaire, organische zuren zijn, ontstaan bij de vertering van allerlei plantaardig en dierlijk materiaal, vermoedelijk door heteropolycondensatie van fenolische en chinoïde producten. Hun zuur-karakter ontleen de huminezuren aan tenminste twee typen zuurgroepen n.l. carboxylgroepen en fenolische hydroxylgroepen.

Het doel van het onderzoek was na te gaan of de zuurgroepen konden worden onderscheiden en kwantitatief bepaald door electrometrische titratie. Gehoopt werd hierbij tevens bruikbare gegevens te verkrijgen over de dissociatieconstanten van de huminezuren, zodat een poging kon worden gedaan de stabiliteits- of vormingsconstanten van metaal-huminezuurverbindingen te berekenen. In elk geval zou worden getracht, althans kwalitatief, meer inzicht te krijgen in de wijze waarop de kationenbinding bij huminezuren tot stand komt en in de volgorde van bindingssterkte.

2. ISOLERING EN ZUIVERING VAN HUMINEZUREN UIT GROND

Bij oriënterende proeven met diverse extractiemiddelen bleek dat een verdunde (0,1 N) oplossing van NaOH in water in het algemeen de grootste opbrengst aan huminezuren gaf. De volgorde van efficiëntie van de extractiemiddelen was echter niet bij alle gronden gelijk. Tevens kwamen specifieke verschillen tot uiting in een verschillend C/N-quotient en asgehalte der geëxtraheerde huminezuren (tabel 1). Bij kalkrijke gronden bleek een voorbehandeling van de grond met verdund zoutzuur wenselijk.

Uiteindelijk werd gekozen voor een oplossing van 0,1 Mol NaOH + 0,2 Mol NaF per liter water, waarmee uit elf verschillende grondtypen en een veenproduct (tabel 2) huminezuren werden geëxtraheerd. (Hierbij bleek geen oxydatie door luchtzuurstof op te treden). Zuivering geschiedde door het extract herhaalde malen door een Sharpless supercentrifuge te leiden, de huminezuren neer te slaan met zoutzuur, weer op te lossen in een 0,1 M. natriumpyrofosfaatoplossing, opnieuw te centrifugeren, weer neer te slaan met zoutzuur en tenslotte, gesuspendeerd in water, te percoleren over een kolom Amberlite IRA

400 (OH^-) resp. IR 120 (H^+).

Slechts bij enkele huminezuren kon een scheiding in "Braun" en "Grau" worden verkregen. De waarde van deze scheiding wordt in twijfel getrokken.

Van de verkregen huminezuren werden de samenstellende elementen C, H en N bepaald (tabel 3). Tussen het C/N-quotient van de grond en dat van de hieruit geïsoleerde huminezuren bleek een vrij goed verband te bestaan.

3. SYNTHETISCHE HUMINEZUREN UIT POLYHYDROXIBENZENEN

Als goede modelstoffen van huminezuren uit grond worden beschouwd de producten die men verkrijgt bij oxidatie van hydrochinon, pyrocatechol en pyrogallol in alkalische oplossingen bijv. met zuurstof. Een samenvatting is gegeven van hetgeen bekend is over het mechanisme van deze oxidatie, zowel in afwezigheid van stikstofverbindingen als in ammoniakale oplossingen.

De bereiding van een negental van deze "synthetische huminezuren" wordt beschreven en hun samenstelling wordt vermeld (tabel 4).

4. BESPREKING VAN DE LITERATUUR OVER DE ANALYSE VAN ZUURGROEPEN IN HUMINEZUREN

Achtereenvolgens worden de organisch- en de anorganisch-chemische groepenanalyses, zoals deze zijn toegepast bij huminezuren, besproken. Tegen de organische methoden worden als hoofdbezwaren aangevoerd de bewerkelijkheid en de veelal slechte reproduceerbaarheid, die voor een deel inhaerent zijn aan de methoden zelf, maar voor een belangrijk deel ook worden veroorzaakt door de aard van het te onderzoeken materiaal i. c. de huminezuren (nevenreacties, onvolledige reactie door (te) beperkte zwellings, e.d.).

Voor het bepalen van het totaal der zuurgroepen bij huminezuren bestaan geschikte titratiemethoden. De bepaling van de sterkere zure groepen geschiedt gewoonlijk door de H^+ -ionen van deze groepen uit te wisselen tegen andere kationen en de vrijgekomen H^+ op een of andere wijze te bepalen. Uitvoerig wordt uiteengezet dat al deze methoden arbitraire uitkomsten leveren als over de dissociatieconstanten van de bij het uitwisselingsevenwicht betrokken zuren en de affiniteit van deze zuren voor de aanwezige kationen niets bekend is.

5. ELECTROMETRISCHE ANALYSE VAN DE ZUURGROEPEN BIJ HUMINEZUREN

a. Titraties van huminezuren opgelost in water

De curven verkregen bij potentiometrische titratie van 100 mg huminezuren in 60 ml water, met alkalihydroxide, bevestigen dat de huminezuren tenminste twee typen zuurgroepen met een verschillend pK-gebied hebben, het eerste (bij deze concentratie) uiteenlopend van ca. 3,5 - 5, het tweede van ca. 6 tot 9. Bij titraties met bariumhydroxide konden de beide pK-gebieden niet meer worden onderscheiden.

Alle zuurgroepen zijn bij opgeloste huminezuren gemakkelijk toegankelijk zoals bleek uit titraties met organische basen met zeer grote kationen.

Onder dezelfde omstandigheden werden conductometrische titraties uitgevoerd van huminezuren met alkalihydroxide, met bariumhydroxide, met ammonia, met verschillende organische zwakke basen, met lithiumhydroxide in aanwezigheid van een overmaat van diverse zwakke basen en van natriumhumaten met zoutzuur. Het is niet gelukt langs deze weg verschillende typen zuurgroepen met zekerheid te onderscheiden en afzonderlijk te bepalen.

De som der zuurgroepen bleek het beste te kunnen worden bepaald met bariumhydroxide. Bij titratie met alkalihydroxide worden te lage waarden verkregen, hetgeen aan hydrolyse van het alkalihumaat wordt toegeschreven.

Ter vergelijking werden zowel potentiometrisch als conductometrisch tevens titraties uitgevoerd van salicylzuur, protocatechu-zuur en galluszuur. Voor de OH-groep van salicylzuur, resp. de tweede en de tweede en derde OH-groep van de beide andere zuren werd geen equivalentiepunt in de curven gevonden.

b. Titraties in organische oplosmiddelen

Na een theoretische uiteenzetting van de perspectieven die het gebruik van organische oplosmiddelen voor de differentiërende titratie van huminezuren biedt, werden de resultaten besproken van potentiometrische titraties in dergelijke oplosmiddelen met tetrabutylammonium-hydroxide. Van een verbetering ten opzichte van de potentiometrische titraties in water bleek niet te kunnen worden gesproken.

Salicylzuur en galluszuur blijken zich ook onder deze omstandigheden als één- resp. tweebasische zuren te gedragen.

Soortgelijke titraties werden conductometrisch uitgevoerd. Bij toepassing van natrium-isopropanolaat als base konden in dimethylformamide curven worden verkregen die eerst een (onscherp) maximum en daarna een (nog onscherper) minimum vertoonden. Het maximum werd geïnterpreteerd als het equivalentiepunt voor de sterker zure (COOH-) groepen, het minimum als het "punt" waar de in dit milieu zwak "zuur" reagerende (fenolische OH-) groepen zijn getitreerd.

Een belangrijke verbetering ten opzichte van de bij conductometrische titraties gevonden curven werd verkregen door de titraties uit te voeren met behulp van een hoge-frequentie-oscillator. Salicylzuur gedroeg zich nu als een tweebasisch en galluszuur als een driebasisch zuur. Bij andere "modelstoffen" traden complicaties op door neerslagvorming. Alhoewel de huminezuren duidelijk een polydibasisch karakter vertoonden, bleek echter helaas ook hier nog niet van een absoluut betrouwbare en nauwkeurige, differentiërende titratiemethode voor huminezuren te kunnen worden gesproken.

In de "slotbeschouwing" van dit hoofdstuk werd gedemonstreerd dat de "calcium-acetaatmethode" (veel toegepast voor de bepaling van de COOH-groepen) veel te hoge resultaten geeft. Decarboxylering leverde waarden die veel beter overeenkomen met die, afgeleid van de curven verkregen bij potentiometrische titratie in water of H.F.-titratie in dimethyl-formamide (tabel 5).

Een overzicht van de bij verschillende titraties verkregen gegevens geeft tabel 6. Het equivalentgewicht van de huminezuren uit Nederlandse gronden bleek te variëren van ca. 150 - 250 met een gemiddelde van 172 (een maximale "uitwisselingscapaciteit" van ca. 400 - 700 m. e. per 100 gram met een gemiddelde van 580). Voor de gemiddelde verhouding tussen sterker zure (COOH-) groepen en zwakker zure (fenolische OH-) groepen werd 1 : 4 gevonden. De synthetische huminezuren wijken hierin niet van betekenis af van die uit grond. Meer dan de helft van de zuurstof in huminezuren is anders dan in deze zuurgroepen aanwezig.

6. DE BINDING VAN KATIONEN DOOR HUMINEZUREN

Geconstateerd werd dat de verrichte titraties niet voldoende

exacte gegevens over de dissociatieconstanten der huminezuren hadden geleverd om vormingsconstanten van metaalhumaten te kunnen berekenen. Kwalitatief kon echter het inzicht in de wijze waarop en de sterkte waarmee deze metaalionen worden gebonden, belangrijk worden verruimd. Dit geschiedde door potentiometrische titraties van huminezuren in water, met KOH, in aanwezigheid van diverse metaalzouten:

De huminezuren bleken niet meer metaalionen te kunnen binden dan overeenkomt met het aantal titreerbare H^+ -ionen, gedeeld door de valentie van het betreffende metaalion. Op grond van verschillende aanwijzingen wordt geconcludeerd dat metaalhumaten moeten worden gerangschikt onder de veelkernige chelaten en dat de metaal-humaat-binding vrijwel alleen zo niet uitsluitend via negatief geladen liganden der huminezuren plaatsvindt.

Afgaande op de grootte van de pH-daling bij toevoeging van anorganische zouten (tabel 7; figuur 30) is bij een pH van ongeveer 5 het verschil in affiniteit van de huminezuren voor de divalente ionen van Ba, Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Fe en Zn niet groot (in deze volgorde zwak toenemend), maar worden Pb(II)-, Cu(II)- en Fe(III)-ionen (in deze volgorde) in sterkere mate gebonden. (Het Al-ion schijnt bij deze pH reeds kwantitatief aan hydroxidevorming onderhevig te zijn).

Bij hogere pH ontstaan, naar is aan te nemen, bij humaten van metalen uit de eerste overgangsreeks, hydroxo-complexen doordat H^+ -ionen worden afgesplitst van covalent aan het metaalion gebonden watermoleculen. Deze metaalionen zijn in de volgorde Mn, Co, Ni, Cu in toenemende mate moeilijker te verdringen door alkali- of aardalkalitionen (Een deel van de Cu(II)-ionen bijv. kunnen op deze wijze zelfs in het geheel niet worden verdrongen).

Wat betreft wijze en sterkte van kationenbinding bleken er tussen de huminezuren uit grond onderling, geen verschillen van enige betekenis te bestaan, ondanks uiteenlopend stikstofgehalte en "COOH/OH"-verhouding (tabel 9). Hetzelfde geldt voor de synthetische huminezuren. Tussen beide groepen van huminezuren bestaan echter wel verschillen, vermoedelijk samenhangend met een verschil in pK der sterk zure groepen.

De binding tussen huminezuren en ionen van de overgangsmetalen zal ongetwijfeld een deels covalent karakter hebben. Uit oriënterende onderzoeken van de ionenuitwisselingsevenwichten, waarbij de huminezuren door een semipermeabel membraan van een

verdunde oplossing van alkali- of aardalkalichloriden waren gescheiden, werd de indruk verkregen dat ook de interactie tussen aardalkalitionen en huminezuren niet zuiver electrostatisch is.

S U M M A R Y

1. INTRODUCTION AND AIM OF THE INVESTIGATION

Humic acids constitute one of the main fractions of soil organic matter. As known, they are amorphous, highermolecular, organic acids, formed during the decomposition of plant- and animal-fragments, presumably by heteropolycondensation of phenolic and quinonoid products. They owe their acid character to at least two types of acid groups, viz. carboxyl- and phenolic hydroxylgroups.

The investigation was focused partly on the differentiation and determination of acid groups by electrometric titration. It was hoped that in this way data of sufficient accuracy could be derived concerning the dissociation constants of the humic acids, in order that a calculation of stability- or formationconstants of metal humates could be attempted. Anyhow it was intended to gain more insight into the nature of the bond between cations and humic acids and in their order of stability.

2. ISOLATION AND PURIFICATION OF THE SOIL HUMIC ACIDS

From orientating experiments with different extractants it appeared, that a diluted (0,1 N) sodiumhydroxide solution in water generally gave the highest yield of humic acids. The order of efficiency of the different extractants, however, was not the same for all soils. Furthermore, they appeared to differ specifically as shown by varying C/N-ratio and ash-content of the humic acids extracted (table 1). In case of calcareous soils, a pretreatment with a diluted hydrochloric acid solution was profitable.

Ultimately, as an extractant a solution was chosen, containing 0,1 Mol NaOH and 0,2 Mol NaF per liter of water (which appeared not to induce oxydation by air oxygen). Humic acids were extracted from eleven soiltypes and one peatproduct (tabel 2). The acids were purified by repeated centrifuging in a Sharpless super-centrifuge, precipitating with hydrochloric acid, redissolving in a 0,1 M. solution of sodium-pyrophosphate, again centrifuging, reprecipitating with HCl and, at last, suspending in water and percolating over a column of Amberlite IRA 400 (OH^-) and one of IR 120 (H^+) respectively.

Only for some humic acids a fractionation in socalled "brown" and "grey" humic acids could be achieved. The merits of this fractionation